

濃縮オレンジ・リンゴ果汁の品質調査 —有機酸および糖含量—

吉元 あや美¹⁾ 矢羽田 歩²⁾ 山本 健太¹⁾
佐々木 久美³⁾ 船越(吉田)淳子³⁾ 太田 英明²⁾

The Quality of Concentrated Orange and Apple Juice with Relation to the Content of Saccharide and Organic Acid

Ayami Yoshimoto¹⁾ Ayumi Yahada²⁾ Kenta Yamamoto¹⁾
Kumi Sasaki³⁾ Atsuko Funakoshi-Yoshida³⁾ Hideaki Ohta²⁾
(2012年11月30日受理)

緒 言

果実飲料が商業的に生産・販売されるようになったのは1800年代後半以降である。第一次・第二次世界大戦に伴い、果実飲料は軍需用の飲み物として注目され、より品質の安定した飲料への技術開発が進められた。大戦中、遠距離の戦地への物資輸送をコンパクト化するため、濃縮果汁がアメリカ合衆国で開発された。濃縮果汁の出現により、新製品の開発による市場の拡大と量産化が可能になった。その結果、現在、世界における果汁産業は果樹農業を支える重要な加工産業に発展し、食生活においても不可欠な製品の一部となっている。

日本には果実飲料は明治年代に導入された。果実飲料工業および市場の確立は第二次世界大戦以降であり、果実飲料の生産・開発に伴い、果実飲料の規格、表示の整備と適正化が行われた。果樹農業の選択的拡大生産の政策、国内産果汁の保護の立場から、原則として諸外国からの輸入の禁止により、昭和40年代には温州ミカン生産は需要を上回る状況となった¹⁾。しかし、果実飲料の生産増大に伴い、国内産原料用果汁の生産が需要に対応できない状況から、果汁の輸入自由化、輸入枠の拡大が促進された。その結果、1986年にグレープフルーツ果汁、1990年にリンゴ、ぶどうおよびパイナップル果汁、1992年にオレンジ果汁と相次いで輸入が自由化された。

日本の果実飲料産業は、国内産原料用果汁を基盤に発展したが、近年、果汁の輸入自由化により輸入

果汁への依存度が高まっている¹⁾。現在では、日本の市場で流通している果汁40万トンのうち90%は諸外国からの輸入果汁が占めている。オレンジ果汁は、わが国が特に多く輸入している果汁の一つである。輸入先はストレート・濃縮・冷凍濃縮果汁合わせて92%をブラジルやメキシコ、イスラエルなどが占めている。同様に、リンゴ果汁は、ストレート・濃縮果汁合わせて77%を中国やオーストラリアなどから輸入している。これら輸入、あるいは市場に流通している果汁などを取り締まるため、食品規格委員会(Codex Alimentarius Commission: CODEX)が設立された。CODEXは定義や必須組成、品質の要件、食品添加物の使用基準、汚染物質および表示方法など国際的な品質規格を定めている。しかし、CODEXが定めた規格基準以外に、国内的または地域的な果汁製品にかかわる規格が各国で定められている。

日本においては関税法や日本農林規格(Japanese Agricultural Standard: JAS)などが制定されている¹⁾。オレンジ果汁では、濃縮果汁全重量中のスクロース含量が10%以上だと35%の関税率、10%以下だと30%の関税率がかかる。また、リンゴ果汁では、濃縮果汁全重量中のスクロース含量が10%以上だと40%の関税率、10%以下で27%の関税率がかかる。すなわち、関税法において、濃縮果汁全重量中のスクロース含量が多いほど高い関税率がかかるように定められている²⁾。1998年の改定前のJASでは、果実飲料の果汁濃度(°Bx:可溶性固形分)を基準可溶性固形物含有率以上にするこ

別刷請求先: 太田英明, 中村学園大学栄養科学部, 〒814-0198 福岡市城南区別府 5-7-1

E-mail: hohta@nakamura-u.ac.jp

1) 中村学園大学大学院栄養科学研究科 2) 中村学園大学栄養科学部 3) 中村学園大学短期大学部食物栄養学科

義務化され、合成甘味料や合成香料などの使用は禁止されていた。しかし、改定後の JAS では、オレンジジュースなどがストレートとストレート以外に分類され、規格が細分化された。これにより、ストレート以外では、果汁濃度を 10° Bx 以上 20° Bx 未満にすることが定められ、天然香料、5 %までの糖類、クエン酸などの有機酸の添加が認められるようになった³⁾。その際、果汁には本来含まれていない天然成分に類似したものが代替原料として混入される可能性があるが、その発見は困難である³⁻⁵⁾。一方、世界的に、1985年から1997年にかけて一人当たりの果汁飲料消費量の増加とともに多くの果汁偽和の問題³⁾が生じた。そのため、果汁の真正性を確保するため、ヨーロッパ連合では AIJN (Association of the Industry of Juice and Nectars from Fruits and Vegetables of the European Economic Community) が果汁飲料などを取り締まる法律として果汁ガイドラインを定めた。AIJN の定める果汁ガイドラインは主にヨーロッパで広く用いられており、JAS に比べ、一般に流通している果実飲料の果汁濃度の値だけでなく、糖類や有機酸、ミネラル成分などの上限下限値を細かく制定している。したがって、JAS などの日本における国内規格と AIJN が定める果汁ガイドラインなどの国際規格との間に規格基準の差が生じており、整合性の課題が残されている。

そこで、本研究では、現在、日本において流通している濃縮オレンジ・リンゴ果汁の品質を調査することを目的とし、JAS に沿って果汁濃度の希釈・調製を行ったオレンジ・リンゴ果汁を対象に、果汁の主要な有機酸であるクエン酸とリンゴ酸⁶⁻⁸⁾および糖類のグルコース、フルクトース、スクロース⁹⁾などの化学成分を品質管理などで広く用いられている方法¹⁰⁻¹⁶⁾の中で HPLC 法を用いて分析を行った。また、JAS の定めた果汁濃度に希釈・調製を行った果汁の化学成分の値が、果汁濃度以外の他の化学成分を細かく規定している AIJN の果汁ガイドラインが示す基準値の範囲以内であるか比較を行った。さらに、濃縮オレンジ・リンゴ果汁の官能評価を行い、化学的成分結果と官能評価結果との関連を調べた。

実験方法

1. 供試試料および試薬

平成21年度に輸入業者の協力を得て、ブラジル産16種類 (No.1~16)、アメリカ合衆国産8種類 (No.17~24)、メキシコ産4種類 (No.25~28)、

ベリーズ (中央アメリカ北東部) 産4種類 (No.29~32)、イスラエル産4種類 (No.33~36) の濃縮オレンジ果汁計36種類 (Table 1) を入手した。また、中国産12種類 (No.37~48)、オーストリア産4種類 (No.49~52)、ブラジル産2種類 (No.53~54)、チリ産4種類 (No.55~58)、日本産4種類 (No.59~62) の濃縮リンゴ果汁計26種類 (Table 2) を入手した。JAS に沿って果汁濃度をオレンジ果汁は 11° Bx に、リンゴ果汁は 10° Bx に希釈・調製したものを使用した。クエン酸、リンゴ酸、グルコース、フルクトースおよびスクロースはいずれも和光純薬工業製の特級試薬を用い、その他試薬は特級試薬を用いた。

2. 有機酸分析

オレンジ果汁およびリンゴ果汁を遠心分離 ($6000\text{rpm} \times 5\text{min}$, CFM-1300, IWAKI 製) し、その上清をマイクロシリンジフィルター (孔径 $0.45 \mu\text{m}$, セルロースアセテート, Advantec 製) で濾過したものを試験溶液として用いた。LC-10ADVP シリーズ (島津製作所製) を用いた UV-HPLC 法で分析を行った。分析条件は、カラム, LiChrospher 100RP-18 ($\phi 4.0 \times 250\text{mm}$, $5 \mu\text{m}$) ; 流速, 1.0 ml/min ; 移動相, 0.2% メタリン酸 ; 検出波長, 210nm ; カラム温度, 35°C を用いた。試験溶液中のクエン酸およびリンゴ酸の同定は標準溶液 (10 mg/ml) の保持時間 (リンゴ酸 3.37min , クエン酸 6.01min) との照合で行い、定量は標準溶液とのピーク面積の比較によって行った。

リンゴ果汁ではクエン酸のみ含有量が低値であったため、UV-HPLC 法ではクエン酸は検出されなかった。リンゴ果汁のクエン酸のみを有機化合物の検出に用いられる ECD (electrochemical detector) -HPLC 法で分析を行った。ECD-HPLC 法は、一般無機イオン類や有機酸を陰イオン交換樹脂によって分離し、電気伝導度検出器で検出する分析法¹⁶⁾である。リンゴ果汁を50倍希釈し、マイクロシリンジフィルター (孔径 $0.45 \mu\text{m}$, セルロースアセテート, Advantec 製) で濾過したものを試験溶液として用いた。イオンクロマト DX-500 (日本ダイオネクス社製) を用い、分離カラム, IonPacAS11-HC ($\phi 4.0 \times 50\text{mm}$) ; カラム温度, 35°C ; 流速, 1.5 ml/min ; 検出器, 電気伝導度検出器を用いた。分離は5つのステップからなる2液のグラジエント法を用いた。溶離液 A を純水、溶離液 B を 0.1M 水酸化ナトリウムとし、B 濃度, 1% ($-5 \sim 8\text{min}$) $\rightarrow 25\%$ ($8 \sim 28\text{min}$) $\rightarrow 60\%$ ($28 \sim 38\text{min}$) の条件で行った。試験溶液中のクエン酸の同定は標準溶液

(20ppm) の保持時間 (クエン酸7.47min) との照合で行い、定量は標準溶液とのピーク面積の比較によって行った。

3. 糖類分析

オレンジ果汁およびリンゴ果汁5.0ml に精製水約30mlを加え、pH メーター (Horiba 製) を用い、0.1%水酸化ナトリウムで pH6.8に調製した。滴定

したものを50ml メスフラスコに移し、30分間超音波抽出を行い、精製水で定容し、濾過した後、濾液から0.75ml 取り、等量のアセトニトリルを加えた。さらに、マイクロシリンジフィルター (孔径0.45 μ ml, セルロースアセテート, Advantec 製) を用いて濾過したものを試験溶液として分析に供した。

測定は、LC-20ADVP シリーズ (島津製作所製) を用い、カラム, Shodex Asahipak NH2P-50 4E

Table 1 濃縮オレンジ果汁の原産国

Sample No.	輸出国	原料果実の品種名	原料果実の産出国 (州)	収穫時期*	搾汁時期*
1	ブラジル	ペラ、バレンシア、ナタールなどの混合	主にサンパウロ	6月～1月	6月～1月
2	ブラジル	ペラ、バレンシア、ナタールなどの混合	主にサンパウロ	6月～1月	6月～1月
3	ブラジル	ペラ、バレンシア、ナタールなどの混合	主にサンパウロ	6月～1月	6月～1月
4	ブラジル	ペラ、バレンシア、ナタールなどの混合	主にサンパウロ	6月～1月	6月～1月
5	ブラジル				
6	ブラジル				
7	ブラジル				
8	ブラジル				
9	ブラジル	ナタール、バレンシア、ペラ、ハムリンの混合	サンパウロ	5月～12月	5月～12月
10	ブラジル	ナタール、バレンシア、ペラ、ハムリンの混合	サンパウロ	5月～12月	5月～12月
11	ブラジル	ナタール、バレンシア、ペラ、ハムリンの混合	サンパウロ	5月～12月	5月～12月
12	ブラジル	ナタール、バレンシア、ペラ、ハムリンの混合	サンパウロ	5月～12月	5月～12月
13	ブラジル				
14	ブラジル				
15	ブラジル				
16	ブラジル				
17	アメリカ合衆国	ハムリン、パイナップルオレンジ	フロリダ	10月～2月	10月～2月
18	アメリカ合衆国	ハムリン、パイナップルオレンジ	フロリダ	10月～2月	10月～2月
19	アメリカ合衆国	バレンシア	フロリダ	10月～2月	10月～2月
20	アメリカ合衆国	バレンシア	フロリダ	10月～2月	10月～2月
21	アメリカ合衆国		フロリダ		8月
22	アメリカ合衆国		フロリダ		9月
23	アメリカ合衆国		フロリダ		9月
24	アメリカ合衆国		フロリダ		9月
25	メキシコ	バレンシア	メキシコ	1月～3月	1月～5月
26	メキシコ	バレンシア	メキシコ	1月～3月	1月～5月
27	メキシコ	バレンシア	メキシコ	1月～3月	1月～5月
28	メキシコ	バレンシア	メキシコ	1月～3月	1月～5月
29	ベリーズ	バレンシア	ベリーズ	12月～1月	12月～1月
30	ベリーズ	バレンシア	ベリーズ	12月～1月	12月～1月
31	ベリーズ	バレンシア	ベリーズ	12月～1月	12月～1月
32	ベリーズ	バレンシア	ベリーズ	12月～1月	12月～1月
33	イスラエル	ネーベル、シャムーティー、バレンシア	イスラエル	2009年	2009年
34	イスラエル	ネーベル、シャムーティー、バレンシア	イスラエル	2009年	2009年
35	イスラエル	ネーベル、シャムーティー、バレンシア	イスラエル	2009年	2009年
36	イスラエル	ネーベル、シャムーティー、バレンシア	イスラエル	2009年	2009年

空欄：詳細不明

*月：2009 年

Table 2 濃縮リンゴ果汁の原産国

Sample No.	輸出国	原料果実の品種名	原料果実の産出国(州)	収穫時期*	搾汁時期*
37	中国	—	三東省	9月～12月	9月～12月
38	中国	—	三東省	9月～12月	9月～12月
39	中国	—	遼寧省	9月～12月	9月～12月
40	中国	—	陝西省	9月～12月	9月～12月
41	中国	—	陝西省	9月～12月	9月～12月
42	中国	—	三東省		2008年8月
43	中国	ふじ	三東省		2008年10月
44	中国	ふじ	三東省		2008年10月
45	中国	ふじ	三東省		2008年10月
46	中国	ふじ	三東省		2008年10月
47	中国	ふじ	三東省		2008年10月
48	中国	ふじ	三東省		
49	オーストリア	非特定	欧州		
50	オーストリア	非特定	欧州		
51	オーストリア	非特定	欧州		
52	オーストリア	非特定	欧州		
53	ブラジル				2008年12月
54	ブラジル				3、4月
55	チリ				
56	チリ				
57	チリ				
58	チリ				
59	日本	混合	青森	10月～11月	11月
60	日本	混合	青森	10月～11月	12月
61	日本	ふじ	長野	10月～12月	1月
62	日本	ふじ	長野	10月～12月	1月

空欄：詳細不明

*月：2009年

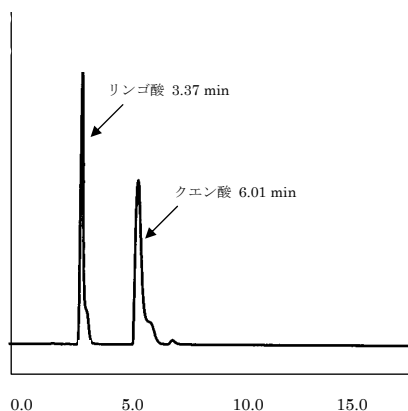


Fig.1 UV-HPLC 法による有機酸のクロマトグラム

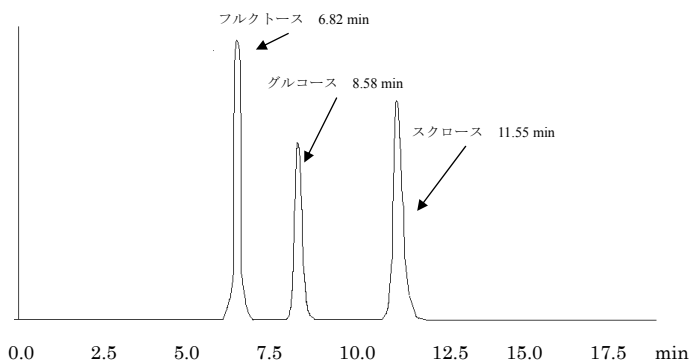


Fig.2 糖類のHPLC クロマトグラム

(ϕ 4.6×250mm, 5 μ m); カラム温度, 40℃; 検出器, 示差屈折計 (Refractive Index: RI); 流速, 1.0ml/min; 移動相, 75%アセトニトリルの条件で行った。試験溶液中の糖類の同定は標準溶液 (10 mg/ml) の保持時間 (フルクトース6.82min, グルコース8.58min, スクロース11.55min) との照合で行い, 定量は標準溶液とのピーク面積の比較によって行った。

4. 官能評価

週2回の割合で3ヶ月間果実飲料に慣れた本学学生21名 (平均年齢22.5歳) の協力を得て, 室温22℃に設定された官能評価室で, 評点法によって検査した¹⁷⁾。希釈・調製したオレンジおよびリンゴ果汁を用いて, 1サンプルの量を20mlとして5サンプルを1バッチとし, ラテン方格を用いて各サンプルにつき2回ずつ組合せを変えて行った。果汁の色調, 香り, 甘味, 酸味の4項目について, 5段階 (普通を0とした ± 2 点) の嗜好尺度法により官能評価を行った。

5. 統計処理

化学的成分および官能評価の統計解析は, Excel 2008を用いた。共分散, 相関, 順位相関のうちの相関行列を行った。

結果および考察

1) 濃縮オレンジ果汁の化学成分比較

濃縮オレンジ果汁36試料を用いて有機酸および糖類を測定し, AIJNの基準値と比較した。本研究の条件で測定した標準溶液の有機酸2種類と糖3種類のクロマトグラムをFig. 1およびFig. 2にそれぞれ示した。また, 本研究において設定した条件により測定を行った結果をTable 3に示した。オレンジ果汁の中に普遍的に含まれており, 全酸の80%を占めると言われるクエン酸¹⁾は, AIJNの基準値では6.3~17g/Lと定められている。濃縮オレンジ36試料のクエン酸の平均値は7.39g/L, 最大値は8.37g/L, 最小値は6.51g/Lであった。本研究で用いた濃縮オレンジ果汁のクエン酸値はAIJNが示す規格基準値の範囲内であったが, すべての試料が基準値の下限值に近い値であった。オレンジ果汁の中でクエン酸の次に多く含有されており, やや刺激性のある収斂味をもつリンゴ酸¹⁾は, AIJNの規格基準では0.8~3.0g/Lと定められている。濃縮オレンジ果汁36試料のリンゴ酸の平均値は1.82g/L, 最大値は2.62g/L, 最小値は1.28g/Lであり, クエン酸

同様すべて基準値の範囲内であった。酸味を構成するクエン酸およびリンゴ酸は, AIJNの定める基準値範囲内であるものの低い値を示していた。これは, 日本の消費者は酸味が強い果汁を好まない傾向にあることから, 酸味の弱い果汁を輸入しているのではないかと推察された。

オレンジ果汁の主要な糖成分であるグルコースは, AIJNの基準値では20~35g/Lと定められている。濃縮オレンジ果汁36試料の平均値は24.29g/L, 最大値は31.72g/L, 最小値は17.27g/Lであった。36試料のうち, アメリカ合衆国産1試料, ベリーズ産4試料はAIJNの基準値を下回り, イスラエル産の1試料のみ基準値を上回る数値であった。基準値を下回る結果を示した試料は, 他の果汁試料の収穫および搾汁時期が10月から2月であるのに対し, 8月から9月と異なる時期であったことに起因すると推察された。特に, 全試料が基準値を下回ったベリーズ産においては, 収穫および搾汁時期が12月から2月と比較的遅い時期であるが, グルコース含量が全体的に他の国に比べて少なく, 地域特性が認められた。オレンジ果汁の中でグルコースとともに主要な糖であるフルクトースのAIJNが示す基準値は, 20~35g/Lである。試料36試料の平均値は23.85g/L, 最大値29.30g/L, 最小値18.74g/Lであり, ベリーズ産4試料のうち3試料が基準値を下回る値を示したが, それ以外の試料はすべて基準値の範囲内であった。原産地や品種, 収穫および搾汁時期によって値が変動するスクロースは, AIJNでは10~50g/Lを基準値としている。本試験において, ブラジル産では1試料, ベリーズ産では3試料, イスラエル産では1試料が基準値を上回る結果であった。さらに, イスラエルの1試料を除いて他の試料も上限値に近い値を示していた。

向井ら⁹⁾は数品種のウンシュウミカンにおける糖含量の時期的変化報告している。向井らの研究結果と同様に, 本研究に使用した試料は収穫および搾汁時期が遅いため, スクロースの含量が高値を示す結果になったのではないかと推測された。また, オレンジ果汁では通常グルコース:フルクトース:スクロースが1:1:2と知られているが¹⁾, イスラエル産の1試料において, 糖組成が1:1:1.3という異なる結果を示した。これは, グルコースの含量がAIJNの基準値を上回っていた一方で, スクロース含量がAIJNの基準値内であるものの他の試料に比べ低値であったことに起因すると考えられた。また, イスラエル産の試料は全て産出地域や品種, 搾汁時期が同じであるが, No.36のみスクロース含量が少なかった。関税率がスクロース含量に関

Table 3 濃縮オレンジ果汁の有機酸および糖類

Sample No.	Citric acid	Malic acid	Glucose	Fructose	Sucrose
	(g/L)				
1	7.41±0.09	1.95±0.03	29.76±2.75	27.29±2.62	47.32±3.05
2	7.27±0.09	1.88±0.03	31.72±3.66	29.30±3.68	52.85±5.40
3	7.74±0.09	1.88±0.03	29.21±3.74	27.0±2.51	46.27±1.35
4	8.03±0.07	2.00±0.03	27.30±3.28	25.88±2.57	47.41±0.96
5	7.39±0.02	1.76±0.03	27.91±2.78	26.28±1.44	45.03±1.13
6	7.20±0.12	1.71±0.02	30.98±2.24	27.80±2.92	48.10±2.19
7	7.38±0.15	1.75±0.02	27.24±1.09	24.70±1.59	42.30±0.63
8	7.29±0.16	1.72±0.02	27.53±0.76	25.57±1.69	43.98±0.65
9	6.84±0.06	2.62±0.02	23.18±1.32	21.15±1.41	44.07±0.41
10	8.08±0.20	1.88±0.02	24.69±2.50	23.05±1.53	42.71±0.23
11	8.09±0.20	1.72±0.02	26.56±2.34	23.88±1.22	43.54±0.79
12	7.76±0.14	1.70±0.04	23.54±2.59	22.53±1.50	39.94±0.63
13	7.68±0.16	1.81±0.05	28.31±3.31	26.30±1.16	40.15±0.96
14	7.50±0.15	1.92±0.05	24.50±2.19	23.12±1.68	45.92±0.15
15	7.39±0.05	1.90±0.02	24.65±1.91	23.71±1.61	41.72±0.37
16	7.94±0.14	1.92±0.04	24.93±1.15	24.18±0.73	41.05±0.38
17	7.30±0.12	1.78±0.03	25.50±2.00	23.08±0.85	48.03±0.43
18	7.35±0.03	1.78±0.01	23.97±1.68	22.91±0.54	48.26±0.35
19	7.78±0.01	1.91±0.01	19.82±1.11	21.78±1.88	44.92±0.52
20	7.71±0.15	1.75±0.03	22.00±1.84	24.67±3.63	47.25±0.29
21	7.37±0.18	1.67±0.04	23.67±1.93	25.51±1.96	47.60±0.71
22	7.05±0.14	1.67±0.03	22.14±1.49	23.04±1.39	45.31±0.40
23	7.27±0.16	1.72±0.03	23.14±1.10	24.50±1.45	47.74±0.52
24	7.19±0.15	1.67±0.03	21.98±0.92	23.56±1.27	45.22±0.59
25	6.57±0.02	1.56±0.02	23.70±1.28	24.76±2.03	49.49±0.17
26	6.51±0.12	1.50±0.03	21.95±1.90	21.10±2.22	44.23±0.23
27	6.63±0.02	1.41±0.01	22.38±1.60	21.06±1.21	45.93±1.33
28	6.87±0.13	1.46±0.03	21.74±0.80	21.17±1.29	46.44±0.56
29	6.97±0.19	1.74±0.05	19.14±1.33	21.92±2.00	53.11±0.32
30	6.92±0.04	1.64±0.03	17.27±1.23	19.87±2.48	47.53±0.23
31	6.62±0.14	1.71±0.01	19.71±0.92	18.74±4.38	56.30±0.85
32	6.76±0.14	2.00±0.04	18.12±0.86	19.13±1.25	54.72±0.67
33	8.37±0.15	2.46±0.03	23.69±1.41	25.34±1.55	50.16±0.65
34	8.21±0.15	2.40±0.02	20.50±1.00	21.79±1.97	43.27±0.70
35	8.08±0.23	2.38±0.03	21.84±0.98	24.15±2.33	47.55±0.17
36	7.58±0.23	1.28±0.01	30.17±1.90	28.65±2.26	38.28±0.38
mean ± S.D.(n=3)					

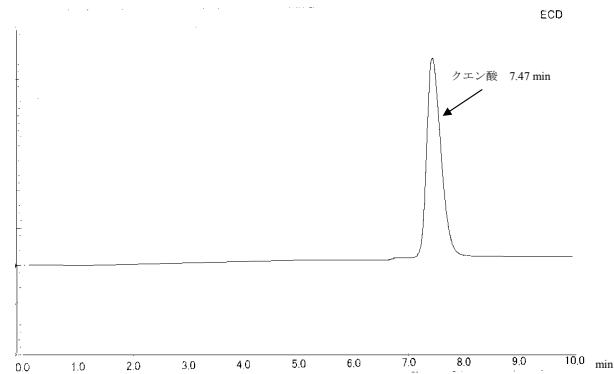


Fig.3 ECD-HPLC 法によるクエン酸のクロマトグラム

Table 4 濃縮リンゴ果汁の有機酸および糖類

Sample No.	Citric acid	Malic acid	Glucose	Fructose	Sucrose
	(g/L)	(mg/L)		(g/L)	
37	37.14±0.02	3.14±0.01	28.08±0.30	57.65±1.75	7.51±0.51
38	32.67±0.14	3.03±0.01	26.58±0.53	59.84±2.48	7.21±0.12
39	36.81±0.02	4.05±0.01	27.40±0.22	53.66±1.06	11.90±0.31
40	35.30±0.20	3.98±0.01	26.45±0.65	55.21±0.27	10.07±0.32
41	24.92±0.04	2.80±0.01	29.65±0.40	58.78±0.44	5.06±0.42
42	24.04±0.02	2.86±0.02	28.35±0.38	56.04±0.65	7.44±0.12
43	34.74±0.04	3.57±0.01	27.20±0.52	58.46±0.84	6.60±0.14
44	35.81±0.01	3.32±0.02	24.37±0.49	55.29±0.54	10.00±0.16
45	28.85±0.04	3.42±0.02	24.98±0.06	54.31±0.95	12.76±0.07
46	39.30±0.11	3.28±0.01	24.77±0.57	56.11±0.30	12.05±0.03
47	33.57±0.03	3.38±0.01	25.01±0.98	56.31±0.80	11.53±0.19
48	28.54±0.05	3.01±0.00	24.24±0.44	55.16±0.83	10.58±0.26
49	23.80±0.05	2.81±0.03	26.98±0.37	56.67±1.00	10.42±0.37
50	40.79±0.07	3.34±0.05	29.36±0.18	54.63±0.55	7.56±0.26
51	60.23±0.04	3.39±0.06	28.17±0.50	55.34±1.08	6.27±0.32
52	31.16±0.08	3.41±0.04	25.92±0.50	53.98±1.33	9.76±0.29
53	27.69±0.01	1.86±0.04	23.23±0.39	63.66±0.94	8.04±0.34
54	23.37±0.04	2.73±0.05	12.66±0.08	52.01±0.40	26.23±0.47
55	35.99±0.16	2.95±0.03	19.33±0.46	51.15±1.11	14.79±1.23
56	27.59±0.07	2.91±0.03	19.36±0.29	54.72±0.50	19.49±0.31
57	35.99±0.03	2.93±0.04	18.20±0.19	52.42±0.48	18.56±0.24
58	31.75±0.13	2.59±0.05	20.36±0.28	58.37±0.49	12.80±0.24
59	26.69±0.06	3.89±0.03	13.68±0.69	53.25±0.81	25.87±0.35
60	21.97±0.08	3.21±0.05	14.24±0.15	54.86±1.98	25.82±0.35
61	17.52±0.04	2.77±0.07	20.57±0.52	54.09±0.37	16.57±0.24
62	28.64±0.09	2.67±0.05	20.71±0.21	47.94±0.77	15.83±0.55

mean± S.D.(n=3)

係することから、スクロース以外の糖を添加したか、あるいは酵素を用いたスクロースの分解が行われたのではないかと疑われた。

2) 濃縮リンゴ果汁の化学的成分比較

濃縮リンゴ果汁26試料を用いて有機酸および糖類の測定を行い、AIJNの基準値と比較した。ECD-HPLC法を用いて測定を行ったクエン酸標準溶液のクロマトグラムをFig. 3に示した。また、濃縮リンゴ果汁の有機酸および糖類を測定した結果をTable 4に示した。果実の産地、品種、熟度などによって変動する⁷⁾クエン酸は、AIJNの基準値では50~150mg/Lと定められており、150mg/Lを超えることはないとされている。しかし、オーストリア産の1試料のみが基準値内であり、それ以外の試料は基準値を下回った。本研究の濃縮リンゴ果汁では、各原産国ともに基準を下回る試料が多く確認された。JASでは果汁濃度の値は定めているが、クエン酸値の基準値までは定めていない。そのため、AIJNが定めるクエン酸の基準値を満たさない濃縮リンゴ果汁が日本に輸入されていると考えられた。リンゴ果汁の主要な有機酸であるリンゴ酸は、AIJNによって基準値の最小値は3.0g/Lと定められている。本試験に用いたリンゴ果汁26試料のリンゴ酸の平均値は3.13g/L、最大値は4.05g/L、最小値は1.86g/Lであり、11試料が基準値以下であった。ブラジル産およびチリ産においてはすべての試料が基準値を下回っていた。

オレンジ果汁同様に、リンゴ果汁でも主要な糖成分であるグルコースの基準値は15~35g/Lである。リンゴ果汁26試料のうち、ブラジル産1試料と日本産2試料が基準値以下であったが、それ以外は基準値範囲以内であった。AIJNはグルコースと同様にリンゴ果汁の主要な糖であるフルクトースの基準値を45~85g/Lと定めている。リンゴ果汁26試料のフルクトースの平均値は55.38g/L、最大値63.66g/L、最小値47.94g/Lとなり、すべての試料がAIJNの示す基準値を満たしていた。AIJNにおいてスクロースの基準値は5~30g/Lであり、26試料の平均値は12.72g/L、最大値26.23g/L、最小値5.06g/Lと、すべて基準値の範囲以内であった。しかし、全体的にスクロース含量はオレンジ果汁に比べ低値を示した。

日本の関税法において、リンゴ果汁は濃縮果汁全重量中スクロース含量が10%以上で40%の関税率、10%以下で27%の関税率を定めて

Table 5 濃縮オレンジ果汁の官能評価結果

Sample No.	色 調	香 り	甘 味	酸 味
1	-0.45±1.35	-0.83±1.56	-0.43±1.43	-0.31±1.51
2	-0.62±1.01	-0.76±1.43	0.05±1.21	-0.17±1.51
3	-0.24±1.05	-0.86±1.66	-0.29±1.57	-0.12±1.52
4	0.40±1.08	-0.76±1.49	0.05±1.15	0.07±1.42
5	-0.40±0.99	-0.74±1.52	0.21±1.46	0.02±1.57
6	-0.67±1.14	-0.76±1.34	0.50±1.67	0.40±1.29
7	-0.57±0.99	-0.60±1.45	0.52±1.47	0.21±1.46
8	-0.26±0.99	-0.64±1.59	0.19±1.29	0.10±1.38
9	-1.64±0.85	-1.12±1.56	-0.67±1.32	-0.57±1.27
10	0.21±1.16	-0.43±1.36	-0.10±1.19	-0.14±0.95
11	-0.07±0.84	-0.88±1.11	-0.17±1.23	-0.31±1.12
12	0.24±0.82	-0.71±1.22	0.14±1.20	0.07±1.24
13	-0.86±0.84	-0.83±1.36	-0.19±1.27	-0.31±1.28
14	-0.14±0.84	-0.55±1.33	-0.24±1.38	0.07±1.05
15	-0.19±0.86	-0.45±1.47	-0.02±1.46	-0.12±1.27
16	-0.07±0.64	-0.67±1.16	0.07±1.31	-0.29±1.55
17	-2.10±1.08	-1.98±1.20	-1.36±1.34	-1.52±1.53
18	-1.38±1.21	-1.76±1.14	-1.19±1.40	-1.21±1.47
19	0.17±0.82	-1.55±1.09	-0.71±1.58	-0.71±1.57
20	0.12±0.92	-1.26±1.21	-0.98±1.47	-0.88±1.23
21	-1.00±1.13	-0.69±1.05	-0.19±1.37	-0.55±1.11
22	-0.90±0.98	-0.86±1.16	-0.14±1.26	-0.36±1.16
23	-1.07±0.81	-0.88±1.25	-0.02±1.42	-0.21±1.12
24	-1.12±0.83	-1.00±1.31	-0.62±1.38	-0.64±1.12
25	-0.33±0.87	-0.62±1.38	0.38±1.31	0.05±1.45
26	-0.64±0.79	-0.71±1.37	0.05±1.21	-0.19±1.31
27	-0.57±0.80	-0.81±1.31	0.19±1.31	0.12±1.19
28	-0.48±0.80	-0.62±1.41	0.12±1.35	-0.05±1.43
29	-0.83±1.01	-0.52±1.38	-0.12±1.27	-0.19±1.38
30	-0.74±0.89	-0.69±1.33	0.29±0.94	-0.07±1.16
31	-0.10±1.08	-0.45±1.47	-0.24±1.46	0.29±1.40
32	-0.24±1.03	-0.43±1.53	-0.05±1.32	0.14±1.32
33	-0.36±1.48	-1.48±1.19	-1.31±1.42	-0.71±1.63
34	-0.31±1.46	-1.29±1.44	-1.19±1.58	-0.67±1.62
35	0.07±1.63	-1.21±1.73	-1.31±1.62	-0.74±1.65
36	-1.45±1.60	-0.14±1.96	-0.07±1.89	-0.29±1.63

mean ± S.D.(n=3)

いる。すなわち、スクロース含量を減らすことにより、より低い関税率で輸出が可能となる。高い関税を避けるために、スクロース含量はAIJNの基準値範囲内であるが、多くの試料が低値を示したと推察された。また、AIJNでは甘いリンゴではリンゴ酸の値が低くなる¹⁸⁾とされており、本研究でも糖類が基準値上限に近い、または上回った試料で、低値のリンゴ酸が検出された。

3) 官能評価

濃縮還元オレンジ果汁の官能評価の結果をTable 5に示した。原料果実の産地別に評価するとブラジル産では、No. 9が色調、香り、甘味、酸味で最も低い評価を示した。アメリカ合衆国産では、No.17が色調、香り、甘味、酸味で低い値を示したが、それ以外の試料では大差がなかった。メキシコ産、ベリーズ産の試料間には、大きな差異が認められなかった。イスラエル産は、炭酸飲料等の低果汁製品向けの透明果汁であるため、パルプ等の不溶性固形分が存在する混濁果汁に比べて、色調、香り、甘味では低い値となった。

濃縮還元リンゴ果汁の官能評価の結果をTable 6に示した。原料果実の産地別に評価をすると、中国産のNo.39, 40では、全ての項目において低い値を示す結果となった。オーストリア産は、No.52が他のオーストリア産に比べて、官能評価の全ての項目で、高い値を示した。ブラジル産、チリ産では、試料間に大きな差異が認められなかった。日本産のNo.59では他の日本産の試料に比べ色調の項目において評価値は低値を示したものの、それ以外の項目において大きな差はなかった。

4) 濃縮オレンジ果汁およびリンゴ果汁の官能評価および化学的成分の相関行列

オレンジ果汁とリンゴ果汁の官能評価の評価値と化学的成分であるクエン酸、リンゴ酸、グルコース、フルクトース、スクロースの値を用いて相関係数を算出した (Table 7, Table 8)。オレンジ果汁において、穏やかな酸味をもつクエン酸と刺激性のある収斂味をもつリンゴ酸が、酸味を決める上で重要である¹⁾。Table 7 におい

Table 6 濃縮リンゴ果汁の官能評価結果

Sample No.	色調	香り	甘味	酸味
37	0.91±1.83	-0.62±1.43	-0.33±1.32	0.19±1.50
38	1.16±1.59	-0.62±1.68	0.02±1.63	0.17±1.40
39	-2.51±1.47	-1.17±1.85	-0.79±1.89	-0.19±1.45
40	-2.70±1.41	-1.26±1.62	-0.88±2.09	-0.50±1.57
41	0.23±1.47	-0.69±1.49	-0.31±1.54	-0.17±1.56
42	-1.44±2.37	-0.29±1.44	-0.29±1.58	-0.02±1.35
43	-0.74±1.70	-1.19±1.52	-0.88±1.61	-0.50±1.60
44	0.14±1.75	-0.69±1.62	-0.55±1.42	-0.43±1.63
45	1.16±1.80	-0.69±1.80	-0.17±1.65	0.21±1.54
46	0.93±1.70	-0.79±1.70	-0.45±1.60	0.05±1.59
47	0.00±1.68	-0.81±1.64	-0.52±1.95	0.05±1.61
48	-0.98±1.23	-0.24±1.46	0.48±1.69	-0.33±1.43
49	-1.02±1.33	-0.26±1.43	0.05±1.50	-0.33±1.34
50	0.79±1.21	-0.10±1.68	-0.02±1.65	0.14±1.46
51	0.51±1.19	-0.21±1.39	0.10±1.32	0.33±1.56
52	1.07±1.42	0.29±1.52	0.57±1.43	0.36±1.41
53	-0.42±1.35	-0.90±1.19	-0.74±1.45	-0.83±1.45
54	0.05±1.37	-0.69±1.18	-0.36±1.39	-0.19±1.60
55	0.05±1.22	-0.62±1.45	-0.29±1.24	0.05±1.51
56	-0.42±1.32	-0.36±1.45	-0.19±1.69	0.14±1.59
57	0.37±1.67	-0.50±1.33	-0.14±1.39	-0.02±1.35
58	0.93±1.73	-0.62±1.38	-0.19±1.63	-0.14±1.28
59	-2.05±1.23	-0.38±1.13	-0.40±1.48	-0.21±1.34
60	-0.88±1.04	-0.83±1.12	-0.79±1.20	-0.67±1.24
61	-0.19±0.73	-0.76±1.10	-0.69±1.46	-0.62±1.19
62	-0.37±1.67	-0.76±1.56	-0.12±1.74	-0.26±1.17

mean ± S.D(n=3)

て、酸味とクエン酸およびリンゴ酸の相関係数は、それぞれ -0.317と -0.308であり、負の相関を示した。この結果から、酸含量の高い果汁は好まれない傾向が認められた。さらに、日本には、酸味の弱い濃縮オレンジ果汁が多く輸入されており、この官能検査の結果と一致していた。

リンゴ果汁は、甘味とフルクトース、スクロースとの相関係数がそれぞれ -0.180と -0.169であり負の相関を示した。酸味とクエン酸およびリンゴ酸は0.492と0.235と正の相関を示した。このことから、リンゴ果汁は、甘味と酸味のバランスのとれた果汁が好まれる傾向にあることが確認された。また、オレンジ果汁およびリンゴ果汁ともに官能評価

Table 7 濃縮オレンジ果汁の化学的成分と官能評価の相関行列

	Brix	Citric acid	Malic acid	Glucose	Fructose	Sucrose	色	香り	甘味	酸味
Brix										
Citric acid	-0.368									
Malic acid	-0.431	0.469								
Glucose	0.215	0.279	-0.091							
Fructose	0.141	0.396	-0.050	0.885						
Sucrose	0.014	-0.385	0.108	-0.306	-0.228					
色	0.287	0.393	0.146	-0.086	-0.050	-0.004				
香り	0.649	-0.288	-0.409	0.123	0.061	-0.094	0.274			
甘味	0.701	-0.420	-0.569	0.233	0.109	-0.124	0.190	0.797		
酸味	0.674	-0.317	-0.308	0.152	0.014	0.043	0.434	0.831	0.871	

Table 8 濃縮リンゴ果汁の化学的成分と官能評価の相関行列

Table 8 濃縮リンゴ果汁の化学的成分と官能評価の相関行列

	Brix	Citric acid	Malic acid	Glucose	Fructose	Sucrose	色	香り	甘味	酸味
Brix										
Citric acid	0.514									
Malic acid	0.229	0.375								
Glucose	0.711	0.410	0.180							
Fructose	0.096	0.009	-0.279	0.429						
Sucrose	-0.688	-0.427	0.013	-0.948	-0.545					
色	0.239	0.243	-0.352	0.118	0.140	-0.219				
香り	0.149	0.079	-0.139	0.062	-0.151	-0.046	0.369			
甘味	0.358	0.149	-0.161	0.154	-0.180	-0.169	0.453	0.863		
酸味	0.564	0.492	0.235	0.279	-0.205	-0.202	0.543	0.558	0.617	

の香りの項目と他の官能評価項目との間にそれぞれ 0.8685と0.7197と正の相関であったことから、嗜好を決める上で香りは重要であることが認められた。

要 約

濃縮オレンジ果汁およびリンゴ果汁を対象につき、クエン酸、リンゴ酸、グルコース、スクロースおよびフルクトースを測定し、AIJNの基準値と比較した。その結果、各地域や品種、収穫・搾汁時期によって含量が異なったが、大部分の試料がAIJNの定める基準値の範囲以内であることが確認された。しかし、一部にリンゴ果汁のクエン酸値は基準値を下回った試料が認められた。官能評価と有機酸、糖類との相関係数の結果より、オレンジ果汁は、酸含量が低い果汁が好まれる傾向が認められた。リンゴ果汁では、甘味と酸味のバランスのとれた果汁が好まれることが確認された。官能評価の香りの項目はオレンジ果汁およびリンゴ果汁ともに嗜好

好に大きく寄与することが示された。

参考文献

- 1) 果汁協会, 「最新 果汁・果実飲料辞典」, pp6-16, 71-80, 114-133, 462-463 (1997).
- 2) 古野三喜生, 岩村高廣: 偽和果汁へいざなう原稿関税率表等の諸問題, 果汁協会報, 1-15 (2008).
- 3) 藤田哲, 「新訂版 食品のうそと真正評価」, エヌ・ティー・エス, 77-106 (2003).
- 4) 松尾敏行, 小塚大生, 渡部英悦, 田中真澄: 果実飲料原料の偽和鑑別法の検討, 東京農林水産消費技術センター調査研究報告, 24, 41-51 (2000).
- 5) A. R. Brause and J. M. Raterman: Verification of Authenticity of Apple Juice, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 65 (4), 846-849 (1982).
- 6) 川田和秀, 亀井諭, 北川博敏: 果実の有機酸組成, 香川大学農学部学術報告, 36 (1), 21-24 (1984).
- 7) 森健, 松岡信雄, 部花雄: 果実の有機酸組成に関する研究, 日食工誌, 14, 187-192 (1967).

- 8) 八巻良和：カンキツ類果汁中の有機酸，園学雑，58，587-594（1989）。
- 9) 向井啓雄，高木敏彦，梶田信明，西川咲百合，原田久，村田泰広：数品種のウンシュウミカン果実における糖集積，園学雑，69，624-628（2000）。
- 10) 鈴木義仁，小泉均，谷和江，丁明玉：フタル酸カリウム溶離液を用いる化学結合型親水性陰イオン交換カラムによる有機酸のイオンクロマトグラフィー，*J.Sci Anal. Chem.*，40，15-19（1991）。
- 11) S. Ehling and S. Cole: Analysis of organic acid in fruit juice by liquid chromatography- mass spectrometry; An enhanced tool for authenticity testing, *J. Agric. Food Chem.*，59，2229-2234（2011）。
- 12) H. S. Lee: HPLC method for separation and determination of nonvolatile organic acids in orange Juice, *J. Agric. Food Chem.*，41，1991-1993（1993）。
- 13) D. A. Heatherbell: Rapid concurrent analysis of fruits sugars and acids by gas-liquid chromatography, *J. Sci. Food Agr.*，25，1095-1107（1974）。
- 14) 余小林，徐歩前，沢村正義：産地別ユズ果汁の糖，有機酸およびアスコルビン酸含量の高速液体クロマトグラフィーによる分析，園学雑，27，354-357（1980）。
- 15) イオンクロマトグラフ分析法概説第10版，日本ダイオネクス株式会社編，（日本ダイオネクス株式会社），pp1-2（2003）。
- 16) I. Nishiyama, T. Fukuda, A. Shimohashi and T. Oota: Sugar and organic acid composition in the fruits juice of different actinidia varieties, *Food Sci. Technol. Res.*，14，67-73（2008）。
- 17) フードスペシャリスト協会，「新版 食品の官能評価・鑑別演習」，日本フードスペシャリスト編，（建帛社），pp16-41（2008）。
- 18) A.I.J.N: Code of practice for evaluation of fruit and vegetable juice, European Union.
- 19) 矢羽田歩，山本健太，佐々木久美，太田英明：濃縮オレンジ・リンゴ果汁の品質特性；官能検査による評価，果汁協会報，645，1-9（2012）。